

УДК 543.422.8

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ УЧЕТА МАТРИЧНЫХ ЭФФЕКТОВ СПОСОБАМИ, ИСПОЛЪЗУЕМЫМИ ПРИ ПРЯМОМ РФА РАСТЕНИЙ

Е.В.Чупарина, Т.Н.Гуничева
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН
664033 Иркутск, Фаворского, 1А
lchup@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 01августа 2002 г.

С помощью теоретических интенсивностей сопоставлены эффективности способов прямого внешнего стандарта, стандарта-фона и α -коррекции с теоретически рассчитанными α_f -коэффициентами при рентгенофлуоресцентном определении Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe и Sr в растительных материалах. Это позволило ответить на вопрос о целесообразности привлечения теоретических способов для учета матричных эффектов при прямом многоэлементном РФА порошков растительных материалов.

Чупарина Елена Владимировна - технолог лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: многокомпонентный прямой рентгенофлуоресцентный анализ растительных материалов.

Автор 13 публикаций.

Гуничева Татьяна Николаевна - ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: многокомпонентный рентгенофлуоресцентный анализ окружающей среды, качество экогеоаналитических данных.

Автор более 150 публикаций, 3 монографий.

Анализ рентгенофлуоресцентным методом таких природных сред, как горные породы, почвы, донные осадки, усложняется, прежде всего, высоким содержанием в них минеральной составляющей. С этой точки зрения растительные материалы с низким содержанием этой компоненты являются идеальными образцами для прямого рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на все элементы. Исключение составляют элементы с атомными номерами ниже 10 (например, C, O и N) и элементы, содержание которых меньше 1 ppm [1]. Несмотря на то, что материал растений состоит преимущественно из C, O и H, изменение суммарного содержания минеральных компонентов от 1 (Poaceae) до 50 мас. % (Salicornia europaea L.) массы растения является ординарным фактом для природных растительных объектов. Столь значительные вариации химических составов, причем не только между видами растений, но и в пределах самих видов, не могут не приводить к матричным эффектам, нарушающим пропорциональность между интенсивностью флуоресценции аналитической линии и содержанием аналита. Осознание того,

что влияние химического состава является проблемой и для РФА растительных материалов, проходило традиционно для научного знания. В работе [2], посвященной рентгенофлуоресцентному определению К и Са в растениях (зерно, солома овса и ржи; ботва, корни свеклы и картофеля), изменение наклона аналитического графика в зависимости от культуры представлено как экспериментальное подтверждение "влияния (не выше $\pm 10\%$ отн.) возможных изменений состава основы растительного образца на интенсивность К α -линий" аналитов. В [3] в качестве подтверждения проявления межэлементных влияний приводятся значения стандартных отклонений, характеризующих правильность определения прямым способом внешнего стандарта К и Са (9 - 10%), Р, S и Cl (5 - 7%) и Na, Mg, Al, Si (i 2,5%). Приведенные значения получены с помощью "теоретических интенсивностей, рассчитанных для 30 гипотетических составов, в которых содержание органической компоненты (моделировалась целлюлозой) изменялось в пределах 87,467 - 99,434%. В качестве количественного показателя взаимных влияний элементов при РФА озоленных [4] и исходных (неозоленных) растительных материалов [5] были использованы удельные интенсивности аналитических линий элементов. Расчеты показали, что последние могут изменяться в 1,1 - 2,9 раз.

Авторы [3] связывают матричные эффекты, приводящие к значительным систематическим погрешностям, лишь с эффектами поглощения вторичного излучения. В [6-10] показывается, что при РФА растений влияние химического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции проявляется через эффекты поглощения образцом и возбуждающего, и флуоресцентного излучений. Авторы [11 - 17], преимущественно для обоснования выбора способа анализа, обсуждают эффекты довозбуждения и рассеяния в рамках конкретных задач. В работе [5] для широкого набора растительных материалов оценены величины вкладов потенциально возможных матричных эффектов при прямом рентгенофлуоресцентном определении в них Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe и Sr. Кроме поглощения образцом возбуждающего и флуоресцентного излучений, рассматривались довозбуждение флуоресценции аналитов излучением более тяжелых элементов и эффекты рассеяния, когерентного и некогерентного, образцом первичного и флуоресцентного излучений. Показано, что максимальный относительный вклад в суммарную интенсивность, как и в случае сред с высоким содержанием ми-

неральной фазы, вносит флуоресценция, возбужденная излучением трубки (84,6 - 99,6%). Вклад эффектов рассеяния увеличивается с уменьшением длины волны рентгеновской флуоресценции в направлении Ca, Mn, Fe и Sr, достигая 16,7% для Sr. Вклад эффекта довозбуждения для большинства элементов превосходит 1% и максимален для КК α -линии (2 - 4%) ввиду значительного содержания Са в растительных материалах. Изложенное позволяет заключить, что точность результатов, получаемых при РФА растений, будет определяться не только используемыми средствами измерения, но и способом учета матричных эффектов.

В [3] сопоставлены шесть способов РФА при определении Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K и Са в стандартных образцах растений с помощью спектрометров "Simultix-IVB" и VRA-2. Рассматривались способы прямого внешнего стандарта (ПВС), стандарта-фона (СФ), способ добавок, уравнение связи Лукаса - Туса, классический и новый [18] вариант внутреннего стандарта (ВС). В случае градуировки "по СО естественного происхождения" авторы рекомендуют проводить РФА по уравнению связи Лукаса - Туса. Если образцы сравнения - синтетические, то лучшие результаты дают способы стандарта-фона и новый вариант способа внутреннего стандарта [18]. Способ ВС нередко привлекает внимание исследователей при РФА растений [3, 19 - 22]. Однако на практике применение такого способа учета матричных эффектов ограничивается проблемами введения элемента-сравнения в порошок растительного материала и сложностью выбора элемента сравнения, оптимального для всей совокупности определяемых элементов.

В [4], одном из последних отечественных обзоров, отмечается, что до сих пор при РФА природных материалов, в том числе растений, наиболее часто применяют способы ПВС и СФ. Фактически признаётся, что с 80-х годов, когда РФА начал широко применяться для анализа растительных материалов, перечень способов, используемых для учета матричных эффектов, изменился несущественно [1 - 32]. Действительно, авторы [2, 7, 14, 15, 19, 30 - 32] применяли СФ, [9, 11, 16, 23 - 27, 29] - ПВС, основываясь на градуировании по образцам сравнения, адекватным по природе анализируемым материалам и с близкими диапазонами содержаний элементов [33]. В [14, 31] стандарт-фон применялся не только для коррекции в коротковолновой области рентгеновского спектра, но и при определении элементов с малыми атомными номера-

ми: Na, Mg, Al, Si, P, S и Cl.

В немногочисленных публикациях предлагаются варианты способов, использующих поправку на поглощение [7, 10, 28] и опирающихся на расчет теоретических интенсивностей [5, 12, 13]. В [5] теоретические интенсивности применялись для расчета α_j -коэффициентов в способе α -коррекции на матричные эффекты при многоэлементном РФА растений. Здесь α_j -коэффициенты были рассчитаны для крайних точек изменения содержания влияющего элемента j и потому не привязаны к конкретным диапазонам составов анализируемых образцов [34]. Расчеты показали, что использование такого варианта способа α -коррекции обеспечивает требуемую точность определений при прямом РФА растений. По мнению авторов [5], в условиях дефицита надежно аттестованных стандартных образцов растительных материалов, необходимых для градуировки, наиболее эффективными являются теоретические способы учета матричных эффектов.

Следует отметить, что до сих пор и отечественная, и международная коллекции стандартных образцов растений являются весьма усеченными [35], чтобы охватить все разнообразие представляемых на анализ образцов. На наш взгляд, это обстоятельство в значительной мере тормозит привлечение для анализа растительных материалов способов, обеспечивающих для каждого образца более конкретизированный учет матричных эффектов. Кроме того, по рассмотренным ссылкам прослеживается зависимость эффективности способов анализа от условий конкретной реализации, то есть от обеспечиваемой прибором воспроизводимости измерений и обеспеченности стандартными образцами. Так как, в основном, именно эти факторы определяют конечную точность, можно заключить, что вычленив вклад эффективности способа учета матричных эффектов в точность результатов анализа с помощью экспериментальных данных не представляется возможным.

В настоящей работе с помощью теоретических интенсивностей были сопоставлены эффективности прямого внешнего стандарта (в трех вариантах), стандарта-фона (в двух вариантах) и α -коррекции с теоретически рассчитанными α_j -коэффициентами [34] (в двух вариантах) при рентгенофлуоресцентном определении Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe и Sr в растительных материалах. Это позволило ответить на вопрос о целесообразности привлечения теоретических способов для учета матричных эффектов при прямом многоэлементном РФА порошков растительных материалов.

Расчет интенсивности рентгеновской флуоресценции

Расчет выполнялся для условий возбуждения и регистрации рентгеновской флуоресценции в многоканальном рентгеновском спектрометре CPM-25. Условия: рентгеновская трубка РХВ-2 с Rh-анодом; толщина Be-окна 0,025 см; напряжение 30 кВ; углы падения первичного - 90° и отбора флуоресцентного излучений - 44° и 35° для Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Sr и P, Mn, S и Cl, соответственно.

Интенсивности K_α -линий аналитов рассчитывались в предположении толстого гомогенного излучателя с учетом реальных условий возбуждения спектров по программе [36], в которой интенсивность рентгеновской флуоресценции (I_f) моделируется суммой вкладов эффектов первого и второго порядков:

$$I_f = I_r + I_{fr} + I_{fs},$$

где I_r есть рентгеновская флуоресценция, возбужденная непосредственно излучением рентгеновской трубки; I_{fr} и I_{fs} – рентгеновская флуоресценция, возбужденная флуоресцентным излучением более тяжелых элементов и рассеянным в образце когерентно и некогерентно первичным и флуоресцентным излучением, соответственно.

Расчеты выполнены для составов всех, найденных в литературе, стандартных образцов состава растительных материалов и реальных образцов растений, проанализированных в лаборатории при решении геохимических задач. Выборка стандартных образцов включала три государственных стандартных образца биологического материала (ГСО) (злаковой травосмеси СБМТ-02, клубней картофеля СБМК-02, зерен пшеницы СБМП-02) [37], четыре китайских СО (листьев и веток кустарника, тополя и чая) серии GSV (CO GSV) [38], шесть СО Национального Бюро Стандартов США (CO NBS) (листьев шпината, томата, лимона, орхидеи, иголок сосны, пшеничной муки) [39]. Среди анализировавшихся в лаборатории проб были лист березы из фоновых и техногенных районов Иркутской области, грибы, травянистые растения, байкальские водные цветковые растения (БВЦР) и хвоя сосны. Диапазоны содержаний определяемых элементов для каждого вида растений и в пределах выборок СО даны в табл. 1. Видны значительные вариации химических составов как между видами, так и в пределах самих видов. Так, для Mg, P, K и S содержания изменяются в 10 раз; Fe, Sr и Cl - в 100-180 раз; Na, Al и Si, Mn - в 400, 600 и 3000 раз, соответственно. При расчетах соотношение между O, C и H в растительных материалах счита-

лось тождественным соотношению в целлюлозе, а их суммарное содержание находилось как $1-SCi$, где SCi есть сумма содержаний определяемых элементов. Относительные интенсивности рассчитывались по отношению к составу смеси GSV1 и GSV2 в соотношении 1:1 (далее именуемой как CHI), которая используется в качестве образца сравнения при реальном анализе.

у смеси GSV1 и GSV2 в соотношении 1:1 (далее именуемой как CHI), которая используется в качестве образца сравнения при реальном анализе.

Таблица 1

Диапазоны содержаний аналитов в растительных материалах, %

Аналит	ГСО + + CO GSV	СО НБС	БВЦР	Лист березы	Травы	Грибы	Хвоя сосны
Na	0,0044-1,5300	0,0036-1,3900	0,0600-1,3000	0,0150-0,1760	0,0320-0,2250	0,0270-0,1690	0,0027-0,0476
Mg	0,095-0,384	0,118-0,850	0,340-0,550	0,342-0,797	0,147-0,965	0,088-0,143	0,117-0,200
Al	0,0020-0,3000	0,0087-0,1130	0,0240-0,1200	0,0106-0,1050	0,0070-0,6266	0,0010-0,0322	0,0180-0,2330
Si	0,009-0,590	0,129-1,050	0,315-1,145	0,027-0,406	0,047-6,739	0,010-0,110	0,033-0,630
P	0,092-0,360	0,121-0,520	0,228-0,626	0,186-0,534	0,105-0,929	0,486-0,745	0,128-0,179
S	0,130-0,525	0,125-0,610	0,158-0,406	0,131-0,256	0,151-0,804	0,142-0,984	0,079-0,165
Cl	0,023-1,540	0,049-1,050	0,191-1,800	0,010-0,089	0,010-0,586	0,027-0,431	0,010-0,033
K	0,885-2,390	0,369-4,440	1,700-3,600	0,770-1,430	0,440-3,880	2,600-4,630	0,380-0,550
Ca	0,054-1,950	0,420-3,140	0,985-2,060	0,695-1,870	0,560-4,280	<0,005	0,379-0,551
Mn	0,0007-0,1240	0,0022-0,0660	0,0120-0,1725	0,0124-2,8368	0,0092-0,1862	0,0012-0,0052	0,0040-0,0151
Fe	0,0056-0,1045	0,0092-0,0600	0,0500-0,4380	0,0066-0,0629	0,0063-0,3375	0,0040-0,0222	0,0042-0,0459
Sr	0,0002-0,0296	0,0004-0,0099	0,0093-0,0210	0,0020-0,0086	0,0019-0,0246	0,0010-0,0024	0,0010-0,0021

Результаты расчетов и их обсуждение

В табл. 2 приведены выражения для расчета концентраций, которые определили частные варианты рассматриваемых способов учета матричных эффектов. Параметры a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} , a_{ij} , b_{ij} , d_{ij} , q_{ij} оценивались методом наименьших квадратов по набору градуировочных образцов, адекватных анализируемым материалам. Для их оценки использовались две выборки СО растительных материалов: ГСО плюс китайские СО GSV (1 выбор-

ка) и только ГСО (2 выборка). Выборка (2) была взята как, возможно, наиболее доступная для отечественных исследователей; выборка (1) использована как имеющаяся в нашем распоряжении, что позволяет апробировать полученные выводы экспериментально. В качестве носителя нулевых содержаний всех аналитов в выборках использовалась борная кислота, которая при реальном анализе растений применяется в качестве связки на этапе приготовления излучателей.

Таблица 2

Выражения для расчета концентраций

Способ	Выражения для расчета концентраций	
ПВС	1	$C_i = (I_i / I_i^{\text{oc}}) C_i^{\text{oc}}$ (2)
	2	$C_i = a_{0i} + a_{1i} I_i / I_i^{\text{oc}}$ (3)
	3	$C_i = a_{0i} + a_{1i} I_i / I_i^{\text{oc}} + a_{2i} (I_i / I_i^{\text{oc}})^2$ (4)
СФ	1	$C_i = a_{0i} + a_{1i} (I_i / I_i^{\text{oc}}) / (I_{\text{sc}} / I_{\text{sc}}^{\text{oc}})$ (5)
	2	$C_i = a_{0i} + a_{1i} (I_i / I_i^{\text{oc}}) / (I_{\text{sc}} / I_{\text{sc}}^{\text{oc}}) + a_{2i} ((I_i / I_i^{\text{oc}}) / (I_{\text{sc}} / I_{\text{sc}}^{\text{oc}}))^2$ (6)
α -коррекция	1	$C_i = C_i^{\text{oc}} (I_i / I_i^{\text{oc}}) (1 + \sum \alpha_{ij}) / (1 + \sum \alpha_{ij}^{\text{oc}})$ (7)
	2	$C_i = C_i^{\text{oc}} (a_{0i} + \sum \alpha_{ij} I_j / I_j^{\text{oc}} + I_i / I_i^{\text{oc}} \cdot \sum b_{ij} I_j / I_j^{\text{oc}} + I_{\text{sc}} / I_{\text{sc}}^{\text{oc}} \cdot \sum d_{ij} \cdot I_j / I_j^{\text{oc}} + \sum q_{ij} (I_j / I_j^{\text{oc}}) / (I_{\text{sc}} / I_{\text{sc}}^{\text{oc}})) (1 + \sum \alpha_{ij}) / (1 + \sum \alpha_{ij}^{\text{oc}})$ (8)

I_i , I_i^{oc} , I_j , I_j^{oc} — интенсивности линий элементов i и j для пробы и образца сравнения; I_{sc} — интенсивность рассеянного излучения характеристической линии анода трубки

Диапазоны градуировки, представленные каждой из выборок, приведены в табл. 3. Очевидно, что выборка (1), по сравнению с выборкой (2), представляет более широкие диапазоны содержаний аналитов за счет включения в нее CHI (содержания в

CHI приведены в соседнем столбце таблицы). Исключение составляют элементы Р, К и Мп, для которых диапазоны содержаний перекрываются. C_{max} для Mg в этих выборках близки друг другу, для S, Cl, Ca и Si различаются в 2 - 4 раза, а Na, Al, Fe и

Sr - на порядок. В том же столбце таблицы даны диапазоны содержаний элементов в составах ($C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$), использованных при расчете относительных стандартных отклонений (ОСО), количе-

ственно характеризующих различия между содержаниями элементов, использованными для расчета интенсивностей, и значениями концентраций, полученными рассматриваемыми способами.

Таблица 3

Погрешности, отражающие эффективность учета матричных эффектов рассмотренными способами РФА

Аналит	Выборка	Диапазон содержаний	Содержание в CHI	ОСО, %						
				ПВС			СФ		α -коррекция	
				(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Na	1	0,0 – 1,53	1,53	+1,1	+6,7	+0,3	+124,8	+60,7	-0,03	-0,02
	2	0,0 – 0,108			-0,5	-0,4				
	$C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$	0,001 - 1,96								
Mg	1	0,0 - 0,384	0,384	+1,4	+1,0	+2,5	+11,6	-28,4	-0,3	-0,3
	2	0,0 – 0,33			+0,5	+0,8				
	$C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$	0,0395 - 0,85								
Al	1	0,0 – 0,207	0,207	+2,1	+3,3	+1,7	-13,7	-13,6	-0,03	-0,03
	2	0,0 – 0,015			+1,5	-10,0				
	$C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$	0,0011 – 0,3								
Si	1	0,0 – 0,59	0,59	+2,8	+5,2	+2,0	+13,9	+10,5	+1,0	+1,0
	2	0,0 – 0,162			+1,9	-1,6				
	$C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$	0,007 – 1,05								
P	1	0,0 – 0,36	0,092	+4,2	-3,2	-3,3	+19,6	+23,3	+0,7	+0,7
	2	0,0 – 0,36			+3,5	+3,5				
	$C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$	0,083 – 0,52								
S	1	0,0 – 0,526	0,526	+4,6	-2,3	+1,9	+10,9	+8,7	+0,3	+0,2
	2	0,0 – 0,29			+3,2	+1,8				
	$C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$	0,125 – 0,73								
Cl	1	0,0 – 1,54	1,54	-6,4	-14,5	-4,1	+18,8	+16,8	+0,6	-0,8
	2	0,0 – 0,84			+4,4	+3,4				
	$C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$	0,023 – 1,92								
K	1	0,0 – 2,39	0,885	+12,2	-7,3	-8,7	+10,1	+8,5	-0,5	-0,4
	2	0,0 – 2,39			+7,8	+9,1				
	$C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$	0,129 – 4,44								
Ca	1	0,0 – 1,95	1,95	-16,6	-11,9	-12,9	+21,3	-2,4	-0,4	-0,3
	2	0,0 – 0,88			-12,9	-22,9				
	$C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$	0,0192 – 3,14								
Mn	1	0,0 – 0,0108	0,006	+28,9	+18,7	+133,1	+1,7	+8,2	+1,3	-1,4
	2	0,0 – 0,0108			-17,8	-346,5				
	$C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$	0,00067 – 0,124								
Fe	1	0,0 – 0,1045	0,1045	+29,6	-23,2	-15,5	-1,6	+1,0	-0,6	+0,4
	2	0,0 – 0,02			+15,7	-82,9				
	$C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$	0,00177 – 0,107								
Sr	1	0,0 – 0,0296	0,0296	+31,0	-25,3	-14,0	-1,8	-3,0	-0,7	+0,5
	2	0,0 – 0,0025			+14,2	-123,8				
	$C_{\text{макс}} + C_{\text{мин}}$	0,0001 – 0,0345								

Видно, что максимальные значения концентраций большинства аналитов в последних диа-

пазонах близки к максимальным величинам в градуировочной выборке (1). Исключение состав-

ляет Mn, для которого эти величины различаются на порядок. В остальных столбцах табл. 3 для аналитов приводятся значения ОСО. Чтобы систематизировать обсуждение, проанализируем представленные в табл. 3 данные сначала в пределах каждого способа анализа, а затем с позиции сопоставимости эффективностей учета ими матричных эффектов.

В рамках способа ПВС при расчете содержания по выражению (2) величины ОСО располагаются в последовательности для Na, Mg, Al, Si < 4,2; P, S, Cl < 6,4; K, Ca < 16,6 и Mn, Fe, Sr 29-31 %. Это позволяет говорить об увеличении погрешности с ростом атомного номера элемента:

ОСО, %	< 4,2	< 6,4	< 16,6	< 29-31
Z	11 – 14	15 – 17	19 – 20	25 – 26, 38

как о закономерности. Последовательность является следствием возрастания числа матричных эффектов и увеличения их вкладов с увеличением Z элемента. Подобная тенденция поведения ОСО (при меньших значениях их величин) просматривается и в [3]. По нашему мнению, большие, по сравнению с приведенными в [3], значения ОСО в табл. 3 можно объяснить более широкими диапазонами содержания элементов в использованной для изучения выборке составов, близостью содержания большинства аналитов в образце сравнения к C_{\max} рассматриваемого диапазона, а также неравномерным распределением составов внутри диапазона по шкале содержания. Отсутствие подобной информации в [3] не позволило проанализировать действие последних двух факторов.

Математическое описание аналитических графиков с помощью выражений (3) и (4), в целом, улучшает результаты. Особенно это очевидно для элементов K, Ca, Mn, Fe и Sr. Влияние точности описания градуировочных зависимостей на результаты отражает степень проявления матричных эффектов, то есть проявление отклонения от пропорциональности. В то же время ОСО, полученные в условиях широких вариаций химических составов в анализируемых пробах и ограниченной для градуировки выборкой СО по-прежнему остаются высокими (3 - 25 мас.%, за исключением Mg и S). Влияние совместности диапазонов градуировки и содержания диапазона $C_{\max} + C_{\min}$ на погрешность определения особенно четко просматривается на примере Mn. Как только содержание Mn оказывается за границами области градуировки, величина ОСО, рассчитанная по выражению (4), резко возрастает (более 100 мас.%). При расчете ОСО по образцам, содер-

жание аналита в которых находится в пределах области градуировки, погрешность понижается до величины, сопоставимой с таковой при использовании линейного выражения (3) – 16,2 мас.%. Поэтому при РФА растений, когда для градуировки доступны только ГСО, математическое описание аналитического графика уравнением второго порядка не рекомендуется.

В рамках способа СФ представленные значения ОСО являются ещё одной, среди многочисленных имеющихся в литературе, иллюстрацией того, что эффективной областью приложения способа является анализ элементов, начиная с $Z \geq 20$ [2, 19, 30]. По результатам наших расчетов, если в длинноволновой области рентгеновского спектра (от Na до Cl) погрешности определения СФ изменяются от 125 до 19 % (в 6,6 раз для данного диапазона Z), для K и Ca – в пределах 10 – 21 % (в 2 раза), то для элементов Mn, Fe, Sr ОСО не превосходят 1,8 %. Отметим, что для большинства элементов отклик погрешности на изменение порядка уравнения аналитического графика в СФ является несущественным. Разное по знаку изменение значений ОСО в 2, 3, 9 и 5 раз для Na, Mg, Ca и Mn, соответственно, отражает влияние неравномерности градуировочной выборки по шкале содержания и показывает, что для каждого элемента выбор между выражениями (5) и (6) определяется только доступными для градуировки СО.

Данные столбцов 5 - 9 табл. 3 позволяют заключить, что при прямом рентгенофлуоресцентном анализе растительных материалов по эффективности учета матричных эффектов СФ уступает ПВС при определении Na, Mg, Al, Si, P, S и Cl, сопоставим в случае определения K, Ca и существенно превосходит при определении Mn, Fe и Sr.

В рамках способа α -коррекции различий в погрешностях определения содержания Mg, Al, Si, P по выражениям (7) и (8) не выявлено (столбцы 10, 11 табл. 3). Для остальных элементов различия между ОСО составили от 10 (Mn) до 50 (Na, S, Fe) %. Причем расчет содержания по выражению (8) улучшает результаты в 1,5 раза для Na, S и Fe; в 1,4 раза для Sr и в 1,1 - 1,3 раза для Mn, K, Ca. Это результат последовательности действий: учета матричных эффектов способом α -коррекции с теоретическими коэффициентами влияния и снижения остаточной погрешности с помощью градуировочной зависимости.

Сопоставление ОСО, характеризующих рассматриваемые способы, позволяет заключить, что наилучшую правильность определения

всех аналитов в растительных материалах обеспечивает способ α -коррекции с теоретически рассчитанными α_j -коэффициентами. Погрешности определения содержаний данным способом максимальны для Si и Mn (1,1 и 1,4 %). Для остальных элементов они составляют десятые и сотые доли процента. За счет более полного, конкретизированного учета матричных эффектов способ α -коррекции в варианте расчета по выражению (8) снижает погрешности определения содержаний в 2 (Si) – 335 (Na) раз по сравнению с ПВС, в 1,2 (Mn) – 6240 (Na) раз – по сравнению со СФ.

Выводы

Сопоставление способов прямого внешнего

стандарта, стандарта-фона и α -коррекции с теоретически рассчитанными α_j -коэффициентами при рентгенофлуоресцентном определении Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe и Sr в растительных материалах, выполненное с помощью теоретических интенсивностей, показало, что, вне всякого сомнения, способ α -коррекции реализует самый эффективный учет матричных эффектов. Это преимущество усиливается в условиях дефицита стандартных образцов, особенно острого на данный момент для растительных материалов. Погрешности расчета концентраций аналитов в стандартных образцах растений способом α -коррекции составили: для Na, Mg, Al, P, S, Cl, K, Ca, Fe и Sr < 0,8%; Si, Mn < 1,4 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Norrish K. Plant analysis by X-ray Spectrometry. I: Low atomic number elements, sodium to calcium / K.Norrish, J.T.Hutton // X-ray Spectrom. 1977. № 6. P.6-11.
2. Смирнова И.С. Рентгеноспектральный метод определения K и Ca в растениях / И.С.Смирнова, В.Н.Таланова, В.Т.Дубинин // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение. 1975. Вып. 16. С.111-115.
3. Карпукова О.М. Рентгенофлуоресцентное определение макрокомпонентов в растительных материалах / О.М.Карпукова, Л.Н.Шматова и Е.Н.Илларионова // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37, В. 11. С. 1938-1943.
4. Ревенко А.Г. Применение рентгеноспектрального флуоресцентного метода для анализа растительных материалов и угля // Аналитика и контроль. 2000. № 4. С.316-328.
5. Чупарина Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение ряда элементов в растительных материалах без разрушения образца / Е.В.Чупарина, Т.Н.Гуничева // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 7. С. 1-7.
6. Смагунова А.Н. Элементный рентгеноспектральный анализ органических материалов / А.Н.Смагунова, Е.Н.Коржова, Т.М.Великова // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 7. С.678-690.
7. Giaque R. D. Determination of trace elements in light element matrices by X-ray fluorescence spectrometry with incoherent scattered radiation as an internal standard / R.D.Giaque, R.B.Garrett and L.Y.Goda // Anal. Chem. 1979. V. 51, № 4. P.511-516.
8. Гельман Н.Э. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ элементоорганических соединений / Н.Э.Гельман, О.Л.Лепендина, Е.А.Божевольнов и К.И.Николаева // Журн. аналит. химии. 1973. Т.28. № 6. С.1231-1233.
9. Sokolovskaya I.P. The investigation of element distributions in some aquatic higher plants and bottom sediments of Novosibirsk reservoir (data by SR-XRF techniques) / I.P.Sokolovskaya, V.A.Trounova, L.M.Kipriyanova // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. A. 2000. V. 448, P. 449-452.
10. Kumar S. Matrix correction for quantitative determination of trace elements in biological samples using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry / S.Kumar, S.Singh, D.Mehta et. al. // X-ray Spectrom. 1989. V. 18, № 5. P.207-210.
11. Mittal R. Determination of potassium and calcium in vegetables by x-ray fluorescence spectrometry / R.Mittal, K.L.Allawadhi, B.S.Sood, N.Sindh, A. and P.Kumar // X-ray Spectrom. 1993. V. 22, № 6. P.413-417.
12. Nielson K.K. Matrix correction for energy dispersive x-ray fluorescence analysis of environmental samples with coherent/incoherent scattered x-rays // Anal. Chem. 1977. V. 49, № 4. P.641-648.
13. Nielson K.K. Multielement analysis of unweighed biological and geological samples using backscatter and fundamental parameters / K.K.Nielson, R.W.Sanders // Adv. X-ray Anal. 1983. V.26, P.385-390.
14. Garivait S. Multi-element analysis of plants by WDXRF using the scattered radiation correction method / S.Garivait, J.P.Quisefit, P.De Chateaubourg and G.Malingre // X-ray Spectrom. 1997. V. 26, № 5. P.257-264.
15. Bao S. X. Absorption correction method based on the power function of continuous scattered radiation // X-ray Spectrom. 1998. V.27, P.332-336.
16. Salvador M. J. Quality control of commercial tea by X-ray fluorescence / M.J.Salvador, G.N.Lopes, V.F.Nascimento and L.A.D.Zucchi // X-ray spectrum. 2002. V.31, № 2. P.141-144.
17. Величко Ю.И. Исследование вклада эффектов рассеяния рентгеновского излучения в интенсивность рентгеновской флуоресценции / Ю.И.Величко, В.Ф.Махотко, А.Г.Ревенко // Зав. лаборатория. 1976. Т. 42, № 11. С.1338-1341.

18. Карпукова О.М. Новый вариант способа внутреннего стандарта в рентгеноспектральном анализе и использование его при аттестации стандартных образцов / О.М.Карпукова, А.Н.Смагунова, В.Г.Обольянинова, О.В.Вавилова // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34, № 11. С.2085.
19. Litle F.W. Determination of trace elements in plant material by fluorescent x-ray analysis / F.W.Little, W.B.Dye, H.J.Seim // Adv. X-ray analysis. 1962. V.5. P.433-445.
20. Matsumoto K. Major and trace elements determination in geological and biological samples by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry / K.Matsumoto, K.Fuwa // Anal.Chem. 1979. V. 51, № 14. P.2355-2358.
21. Calliari I. EDXRF Study of the Effects of Cr on the growth of barley seedlings / I.Calliari, G.Couchner and S.Nardi // X-ray Spectrom. 1993. V.22, № 4. P.332-337.
22. Boman J. Sample preparation and EDXRF analysis of element content in marine algal communities – a tentative approach / J.Boman, H.Blank, P.Standzenieks, R.P.Pettersson and N.T.Hong // X-ray Spectrom. 1993. V. 22, № 4. P. 260-264.
23. Jenkins R. Plant Material Analysis by X-ray fluorescence spectrometry / R.Jenkins, P.W.Hurley // Analyst. 1966. V. 91, № 1083. P.395-397.
24. Champion K.P. Rapid X-ray fluorescence Analysis of a standard Plant / K.P.Champion, R.N.Whitten // Analysis. 1968. V. 93, № 1109. P. 550.
25. Evans C.C. X-ray fluorescence analysis for light elements in plant and faecal materials // Analyst. 1970. V.95, P.919-929.
26. De Jesus E.F.O. Synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis of trace elements in *Nerium oleander* for pollution monitoring / E.F.O.De Jesus, S.M.Simabuco, M.J.Dos Anjos, R.T.Lopes // Spectrochimica Acta Part B. 2000. V.55. P.1181-1187.
27. Grass F. Preliminary analysis of a new IAEA lichen AQCS material. / F.Grass, M.Bichler, J.Dorner, S.Ismail, P.Kregshammer, S.Zamini, R.Gwozdz // BioMAP: TECDOC-1152.Austria. June 2000. P.184-188.
28. Hutton J.T. Plant analysis by X-ray spectrometry. II-elements of atomic number greater than 20 / J.T.Hutton, K.Norrish // X-ray Spectrom. 1977. V.6, № 1. P.12-17.
29. Turunen J. Sulfur in pine needles and birch leaves. I. Determination of the sulfur content by x-ray fluorescence analysis / J.Turunen, A.Visapää // Papper och Trä. 1972. № 2. P.59-67.
30. Custo G.S. Analysis of micronutrients in soybean by x-ray fluorescence determination of Zn, Cu, Fe and Mn / G.S.Custo, D.V. de Leyt and O.O.Guido // Appl. Spectrosc. 1992. V. 37, № 6. P. 176-179.
31. Guohui L. Direct determination of 25 elements in dry powdered plant materials by x-ray fluorescence spectrometry / L.Guohui, F.Shouzhong // J. Geochem. Exp. 1995. V.55. P.75-80.
32. Ондар У.В. Разработка методического обеспечения на базе рентгенофлуоресцентного анализа для комплексного изучения загрязнения мышьяком объектов окружающей среды. Дис. канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 2001. 170 с.
33. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 С.
34. Финкельштейн А.Л. Учет матричных эффектов методом а-коррекции при рентгенофлуоресцентном силикатном анализе / А.Л.Финкельштейн, Т.Н.Гуничева, В.П.Афонин // Журн. аналит. химии. 1984. Т.39, № 3. С.397-404.
35. Лончих С.В. Стандартные образцы состава природных сред / С.В.Лончих, Л.Л.Петров. Новосибирск: Наука Сиб. отд-ние, 1988. 277 с.
36. Финкельштейн А.Л. Расчет интенсивности рентгеновской флуоресценции / А.Л.Финкельштейн, В.П.Афонин // Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. С.5-11.
37. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Метод. рекомендации. / Сост. Н.В.Арнаутов. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1987. 204 с.
38. Certificate of Certified Reference Material Human Hair, Bush Twigs and Leaves, Poplar Leaves and Tea (GSV-1,2,3,4 and GSH-1). Institute of Geophysical and Geochemical Exploration. Langfang China, 1990.
39. Roelandts I. Consensus values for NIST biological and environmental Standard Reference Materials / I.Roelandts, E.S.Gladney // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V.360. P.327-338.

* * * * *

THE EFFICIENCY EVALUATION OF MATRIX EFFECT ACCOUNT BY METHODS USED UNDER DIRECT XRF ANALYSIS OF PLANTS

E.V. Chuparina, T.N. Gunicheva

This paper compares the efficiencies of methods of external standard, standard – background and a-correction with the theoretical a_{∞} -coefficients for x-ray fluorescence determination of Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Sr in plant materials with the help of theoretical intensities. It allowed answering the question about advisability to use theoretical methods for accounting matrix effects under direct multielement XRF analysis of powdered plant materials.